

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number. 59064613 A

(43) Date of publication of application: 12 . 04 . 84

(51) Int. Cl

C08F220/06

C08F 2/10

C08F222/02

(21) Application number. 57175904

(22) Date of filing: 06 . 10 . 82

(71) Applicant:

KAO CORP

(72) Inventor:

FUKUMOTO YASUHISA
MORIYAMA NOBORU(54) PRODUCTION OF MALEIC ACID/(METH)ACRYLIC
ACID COPOLYMER

(57) Abstract

PURPOSE: To produce the titled copolymer excellent in inorganic filler dispersibility and calcium ion scavengability, by copolymerizing maleic acid with (meth) acrylic acid in an aqueous solution of a pH of 3.5W5.

CONSTITUTION: An aqueous solution, pH of 3.5W5, of a maleic acid monoalkali metal salt is prepared by adding about 1W1.55mol of an alkali metal hydroxide (e.g., NaOH

or KOH) to an aqueous solution of maleic acid (anhydride). Then, to this aqueous solution, (meth)acrylic acid in an amount to provide a maleic acid/acrylic acid molar ratio of 0.2W1, a polymerization initiator (e.g., hydrogen peroxide), and an aqueous solution of an alkali metal hydroxide are added dropwise as separate feeds, and the reaction mixture is polymerized at a temperature of about 80W120°C and a pH of 3.5W5 to produce a copolymer of a MW of 1,000W20,000.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報 (B2)

平3-2167

⑬ Int.Cl.*

C 08 F 220/06
2/10
// C 08 F 222/02

識別記号

府内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)1月14日

MLR
MBC
MLX8620-4J
7107-4J
8620-4J

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 マレイン酸／(メタ)アクリル酸共重合体の製造法

⑯ 特願 昭57-175904

⑯ 公開 昭59-64613

⑯ 出願 昭57(1982)10月6日

⑯ 昭59(1984)4月12日

⑰ 発明者 福本泰久 栃木県宇都宮市築瀬町2071

⑰ 発明者 森山登 栃木県宇都宮市築瀬町2071

⑯ 出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑯ 代理人 弁理士古谷馨

審査官 橋本栄和

⑯ 参考文献 特開 昭51-140986 (JP, A) 特開 昭52-4510 (JP, A)

特開 昭57-168906 (JP, A)

1

2

⑰ 特許請求の範囲

1 構成単量体であるマレイン酸(MA)と(メタ)アクリル酸(AA)のモル比(MA/AA)が0.2ないし1.0であり、平均分子量が1000ないし20000であるマレイン酸／(メタ)アクリル酸共重合体を製造するに際し、(メタ)アクリル酸1モル当たりマレイン酸0.2ないし1.0モルを、アルカリ金属水酸化物又はアンモニア水でpHを3.5ないし5.0に保つた水溶液中で共重合させることを特徴とする共重合体の製造法。

2 pH3.5ないし5.0のマレイン酸モノアルカリ金属塩水溶液中に、pHを3.5ないし5.0に保ちながら(メタ)アクリル酸又はその部分中和物を滴下する特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 アルカリ金属がナトリウム、カリウム又はリチウムである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、マレイン酸(MA)と(メタ)アクリル酸(AA)との共重合体又はその塩の製造法に関する。更に詳しくは、構成単量体であるマレイン酸と(メタ)アクリル酸のモル比(MA/AA)が0.2ないし1.0であり、平均分子量が1000ないし20000であるマレイン酸／(メタ)アクリル酸共重合体の製造法に関する。尚、本明細書に

おいて(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

従来よりマレイン酸と他の重合性単量体との共重合体は分散剤等として使用されている。これらの共重合体は主にトルエン、ベンゼン等の有機溶媒中でベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物触媒を用いて製造されている。マレイン酸と(メタ)アクリル酸の共重合体は有機溶媒中もしくは水溶液中で重合せしめることにより製造され、有機溶媒中で製造を行なうより水溶媒中で製造を行なつた方が製造工程の簡易化、コストの低下及び火災防止の観点よりみてはるかに望ましい。

水溶液中でのマレイン酸／(メタ)アクリル酸の共重合反応においては、単量体のモル比(MA/AA)と共重合体の平均分子量あるいは最適反応条件との関係、即ちモル比を変化させた場合に、いかなる反応条件下でいかなる平均分子量の共重合体が効率よく製造されるのか等に関しての研究が満足できる程度に行なわれたとは言い難い。そのため、より優れた分散能あるいはカルシウムイオン捕捉能を有するマレイン酸／(メタ)アクリル酸共重合体が存在する可能性を否定することはできない。

本発明者らは、マレイン酸／(メタ)アクリル

酸共重合体のかかる現状を認識し、マレイン酸と（メタ）アクリル酸の共重合反応に関して、さらに銳意研究の結果、（メタ）アクリル酸1モル当たり、マレイン酸0.2~1.0モルをアルカリ金属水酸化物又はアンモニア水でpHをある特定の範囲に保つた水溶液中で共重合することにより高重合率でマレイン酸/（メタ）アクリル酸共重合体が容易に製造でき、しかもそれは従来のマレイン酸/（メタ）アクリル酸共重合体に比べ無機顔料の分散能及びカルシウムイオンの捕捉能において優れていることを見出し、本発明を完成するに至つた。即ち本発明は、構成単量体であるマレイン酸(MA)と（メタ）アクリル酸(AA)のモル比(MA/AA)が0.2ないし1.0であり、平均分子量が1000ないし20000であるマレイン酸/（メタ）アクリル酸共重合体を製造するに際し、（メタ）アクリル酸1モル当たりマレイン酸0.2ないし1.0モルを、アルカリ金属水酸化物又はアンモニア水でpHを3.5ないし5.0に保つた水溶液中で共重合させることを特徴とする共重合体の製造法を提供するものである。

本発明の製造法においては、系のpHを3.5ないし5.0に保持することにより、マレイン酸/（メタ）アクリル酸のモル比が0.2~1.0で分子量1000~20000の共重合体が高重合率で容易に製造できる点に特徴があり、かかる製造法は具体的には重合反応中の系をpH3.5~ないし5.0に保ち、仕込原料として（メタ）アクリル酸1モル当たり、マレイン酸0.2ないし1.0モルを重合開始剤を用いて水溶液中で共重合させるものである。

以下、本発明をアルカリ金属水酸化物を用いた場合について、より具体的に説明する。

即ち、マレイン酸もしくは無水マレイン酸1モル当たり、アルカリ金属水酸化物（例えばNaOH, KOH）を1.00~1.15モル加える事により、マレイン酸モノアルカリ金属塩のpH3.5~5.0の水溶液を調製しておき、この水溶液中に、重合開始剤と（メタ）アクリル酸とを別々のノズルより滴下して共重合させる。この際（メタ）アクリル酸をアルカリ金属で部分中和しておいてこれを滴下するか、さらに別のノズルからアルカリ金属水酸化物の水溶液を滴下することにより、重合中の反応水溶液のpHを3.5~5.0の範囲に保ちつつ重合させる。最初に調製しておくマレイン酸モノアルカリ

金属塩水溶液の濃度が高い方が重合時間が短縮で、きると共に生成する共重合体塩水溶液の濃度も高くなると後処理を簡単にする等の利点があるためできる限り高い方が良いが、固型分濃度30重量%以上、好ましくは45重量%以上70重量%以下が実用的である。（メタ）アクリル酸又はその部分中和物は、そのまま、又は50重量%以上の水溶液として使用することができ、これらモノマー及び開始剤の滴下時間は、特に限定はないが、2時間以上、特に3時間以上7時間以下が適当である。

重合反応の温度は、重合時間の短縮及び収率向上のため、80°C以上120°C以下、特に90°C以上110°C以下が適当である。使用し得る開始剤としては、過硫酸塩、水溶性アソビス系、過酸化水素水等が使用できるが、重合物の着色が少なく、収率も高いことから過酸化水素水が好ましい。過酸化水素水は、分解速度を高めるために酒石酸、アスコルビル酸等の還元剤と併用しても良い。開始剤の使用量は、モノマー1モルに対し、0.05~0.5モルの範囲が最も適当である。

本発明の製造法によつて製造される共重合体が、無機顔料分散能及びカルシウムイオン捕捉能がすぐれている理由は明白ではないが、水溶液のpHが本発明方法の範囲内にある場合には、マレイン酸はモノ塩となっており、分子内水素結合を形成し平面構造をとるためにラジカル共鳴安定化が増加し、重合性が増すためと考えられ、結果として残存マレイン酸モノマーの量が少くなり、分子中により均一にマレイン酸が含有されているためと思われる。

本発明のマレイン酸/（メタ）アクリル酸共重合体は、特に分散能、カルシウムイオンキレート能に優れ、顔料分散剤、カルシウムイオン捕捉剤として適当である。

本発明で得られる共重合体を顔料分散剤として使用する場合に適用できる無機顔料としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、サテンホワイト、硫酸バリウム、クレー、カオリン等があるが、炭酸カルシウムに適用した場合に最も適当である。炭酸カルシウムにはその製造条件により粒子径や形態の異なる種々のものが知られているが、本発明の共重合体はその何れにも使用することができるが特に沈降炭酸カルシウムに対して効果的である。

以下に実施例をもつて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

滴下漏斗、還流コンデンサー及び攪拌器を備えたフラスコに、無水マレイン酸147g (1.5モル)を入れ、イオン交換水を加え、攪拌下48%苛性ソーダを無水マレイン酸/苛性ソーダモル比1.00/1.05となる量で加え、50重量%のマレイン酸モノソーダ塩水溶液を調製した。該水溶液のpHは3% 10 の濃度において4.1であった。水に系を100°Cに昇温した後80%アクリル酸水溶液270g (アクリル酸純分216g、3モル、仕込みのマレイン酸/アクリル酸モル比0.5)、35%過酸化水素水87gをそれぞれ別の滴下漏斗より4時間かけて滴下した。 15 またアクリル酸水溶液の滴下と同時に他の滴下漏斗より48%苛性ソーダ50gを同様に4時間かけて滴下した。重合反応中、1時間毎にpHを測定したところ4.0~4.4であった。滴下終了後L-アスコルビン酸2.0gを加えさらに100°Cにて1時間熟成 20 させた後室温まで冷却した。この時の液のpHは4.3であった。48%苛性ソーダ及びイオン交換水を加え、pH 8、固型分濃度40%の共重合体ソーダ塩を得た。プロミンープロマイド法による残存マレイン酸の定量により重合率を求めた。

次に比較例として、仕込みのマレイン酸/アクリル酸モル比を0.50に固定し、初めの50重量%マレイン酸塩水溶液の中和のための苛性ソーダ量を変えて、重合反応中のpH調節のための苛性ソーダを添加しない以外は上記の通りとしてマレイン酸/アクリル酸共重合体を製造した。得られた共重合体の平均分子量 (MW) および重合率を表1に示す。

表 1

実験番号	マレイン酸中和度 (マレイン酸/ NaOHモル比)	最終pH	重合率 ^{**} (モル%)	分子量 ^{**}
1	1.00/1.05	4.3	98.8	7000
2	1.00/0.75	2.3	87.0	2500
3	1.00/2.00	5.4	93.1	4000

実験番号1 ; 本発明実施例

実験番号2, 3 ; 比較例

* 1 重合率；先づプロミンープロマイド法により総残存モノマー量(マレイン酸及びアクリル酸)を求めた。次いでプロマイドープロメート法により残存アクリル酸量を求めた。残存アクリル酸量は残存マレイン酸量に較べて極めてわずかであった。総残存モノマー量から残存アクリル酸量を差し引いて残存マレイン酸量とした。

* 2 平均分子量；共重合体ソーダ塩を脱イオン水で500mg/100μl(固型分)に希釈し、その100μlをとり、カラムとして東洋曹達社製水系カラムG4000 PW/G2000SWを用い、0.15Mリン酸緩衝液(pH7.0)中で室温でゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィー測定により数平均分子量として求めた。ディテクターとしては島津製作所製のスペクトロフォトメトリック・ディテクターSPD-1を用いて215nmにおける光吸収を測定した。以下の実施例においても同じである。

実施例 2

滴下漏斗、還流コンデンサー及び攪拌器を備えたフラスコに無水マレイン酸156.8g (1.6モル)を入れ、イオン交換水を加え、攪拌下、48%苛性ソーダを無水マレイン酸/苛性ソーダモル比1.00/1.03になる量加え、50重量%のマレイン酸モノソーダ塩を調製した。このときのpHは4.0であった。次に系を100°Cに昇温した後メタクリル酸172.2g (2モル、仕込みのマレイン酸/メタクリル酸モル比0.8)、35%過酸化水素水105gをそれぞれ別の滴下漏斗より5時間かけて滴下した。重合反応中、1時間毎にpHを測定したところ4.1~4.5であった。滴下終了後さらに100°Cにて1時間熟成させた後、室温まで冷却した。この時のpHは4.2であった。48%苛性ソーダ及びイオン交換水を加えpH 8、固型分濃度40%の共重合体ソーダ塩を得た。前述の方法により重合率を求めた。

次に比較例として、仕込みのマレイン酸/メタクリル酸モル比を0.8に固定し、初めの50重量%マレイン酸塩水溶液の中和のための苛性ソーダ量

7

8

を変えて、重合反応中のpH調節のための苛性ソーダを添加しない以外は上記の通りとしてマレイン酸/メタクリル酸共重合体を製造した。得られた共重合体の平均分子量 (MW) 及び重合率を表2に示す。

表 2

実験番号	マレイン酸中和度 (マレイン酸/NaOHモル比)	最終pH	重合率 (モル%)	分子量
4	1.00/1.03	4.2	95.5	6000
5	1.00/0.75	2.6	80.8	2000
6	1.00/2.00	5.9	89.8	3000

実験番号4 ; 本発明実施例

実験番号5, 6 ; 比較例

実施例 3

500mlのステンレススピーカーに表1の実験番号1~3の共重合体塩を顔料に対して所定量(表3に記載されている量を意味する)添加し、イオン交換水を加え、均一溶液とした後、平均粒径0.15μの立方形炭酸カルシウム(沈降炭酸カルシウム)を固型分が65重量%となるように加えた。ディスパー(羽半径1.9cm)にて5000rpmで10分

間攪拌し、スラリーとした。得られたスラリー粘度を25°CでB型粘度計を用い、60rpmにて測定した。結果を表3に示す。

表 3

共重合体塩	添加量 (固型分対顔料固型分%)	スラリー粘度 (cp)
実験番号1	0.6	460
	0.8	280
	1.0	220
実験番号2	0.6	1200
	0.8	750
	1.0	520
実験番号3	0.6	720
	0.8	440
	1.0	310

実験番号1 ; 本発明実施例

実験番号2, 3 ; 比較例

20

15

5

10

7

4

1

8

6

3

2

9

11

13

15

17

19

21

23

25

27

29

31

33

35

37

39

41

43

45

47

49

51

53

55

57

59

61

63

65

67

69

71

73

75

77

79

81

83

85

87

89

91

93

95

97

99

101

103

105

107

109

111

113

115

117

119

121

123

125

127

129

131

133

135

137

139

141

143

145

147

149

151

153

155

157

159

161

163

165

167

169

171

173

175

177

179

181

183

185

187

189

191

193

195

197

199

201

203

205

207

209

211

213

215

217

219

221

223

225

227

229

231

233

235

237

239

241

243

245

247

249

251

253

255

257

259

261

263

265

267

269

271

273

275

277

279

281

283

285

287

289

291

293

295

297

299

301

303

305

307

309

311

313

315

317

319

321

323

325

327

329

331

333

335

337

339

341

343

345

347

349

351

353

355

357

359

361

363

365

367

369

371

373

375

377

379

381

383

385

387

389

391

393

395

397

399

401

403

405

407

409

411

413

415

417

419

421

423

425

427

429

431

433

435

437

439

441

443

445

447

449

451

453

455

457

459

461

463

465

467

469

471

473

475

477

479

481

483

485

487

489

491

493

495

497

499

501

503

505

507

509

511

513

515

517

519

521

523

525

527

529

531

533

535

537

539

541

543

545

547

549

551

553

555

557

559

561

563

565

567

569

571

573

575

577

579

581

583